



بازیافت سیلیکا از سبوس برنج و کاربرد آن در کروماتوگرافی مایع

علیرضا قاسم پور* و مصطفی شهنایی

گروه فیتوشیمی، پژوهشکده گیاهان و مواد اولیه دارویی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۰۸

قاسم پور، ع. و م. شهنایی. ۱۳۹۷. بازیافت سیلیکا از سبوس برنج و کاربرد آن در کروماتوگرافی مایع. فصلنامه علوم محیطی. ۱۶(۴): ۸۱-۹۲.

سابقه و هدف: تولید برنج سبوس دار، در جهان حدود ۴۸۲ میلیون تن است. ترکیب‌های موجود در سبوس برنج، به دو بخش آلی و معدنی تقسیم می‌شود که بخش آلی آن را ترکیب‌های سلولز، همی سلولز، لیگنین و... تشکیل می‌دهند و بخش معدنی آن شامل سیلیکا و اکسیدهای فلزی است. یکی از فراوان‌ترین مواد تشکیل دهنده سبوس برنج، سیلیکا است. بیست درصد سبوس برنج، خاکستر سفید رنگی است که منبعی غنی از سیلیکا (بیش از ۹۰ درصد) بوده و بعد از سوختن کامل سبوس برنج در زمان و دمای کنترل شده، به دست می‌آید. در کشورهای دیگر بازیافت این سیلیس، کاربردهای متعددی در صنعت‌های آرایشی و بهداشتی و صنعت‌های الکترونیک دارد ولی در کشور ما این بازیافت صورت نمی‌گیرد. هدف این مقاله، بازیافت سیلیکا از سبوس برنج و استفاده از این سیلیکا، بعنوان ماده پرکننده ستون کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^۱ است، که در نتیجه آن، سیلیکای بازیافتی از برنج، به سیلیکایی ارزشمند و با ارزش افزوده بسیار بالا تبدیل می‌شود.

مواد و روش‌ها: برای سنتز سیلیکاژل متخلخل کروی از سبوس برنج باید در ابتدا آماده سازی‌های فیزیکی سبوس، انجام شده و با واکنش‌های اسیدی و تنظیم pH و به دنبال آن حرارت دادن (سوزاندن در دماهای بالا)، پودر سفید رنگ به دست آید. سپس در شرایط قلیایی، این پودر به محلول سدیم سیلیکات تبدیل می‌شود. از روش سل - ژل برای سنتز سیلیکاژل متخلخل کروی استفاده شد. پس از آماده سازی و پرکردن ستون با سیلیکاژل کروی سنتز شده، ابتدا ترکیب‌های فلاونوئیدی توسط ستون سیلیکاژل آنالیز شده و سپس سیلیکاژل با وانکومایسین، عامل دار شده و برای جداسازی انانتیومرهای پروپرانولول مورد تست قرار گرفت.

نتایج و بحث: نتایج به دست آمده از جداسازی فلاونوئیدها و پروپرانولول نشان داد که سیلیکای تهیه شده می‌تواند بستر بسیار مناسبی برای نشان دادن گروه‌های عاملی روی آن باشد. تست سیلیکای سنتز شده که منشا آن سیلیکای بازیافتی از سبوس برنج است، نشان داد که عمل بازیافت بخوبی رخ داده و سبوس برنج بعنوان محصول جانبی و دور ریز در فرآیند تولید برنج، به سیلیکایی با ارزش افزوده بسیار بالا و کاربردی در ستون‌های پیشرفته مورد استفاده در دستگاه‌های کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، تبدیل شده است.

نتیجه‌گیری: کشور ما ایران یکی از بزرگترین تولید کنندگان برنج است. سبوس برنج همچون سیلیس معادن، می‌تواند بازیافت و خالص شده و بعنوان فاز ساکن ستون‌های کروماتوگرافی مایع مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: آنالیز ترکیب‌های طبیعی، بازیافت سیلیکا، سبوس برنج، فازهای ساکن ستون‌های کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا.

* Corresponding Author. E-mail Address: a-ghasempour@sbu.ac.ir

مقدمه

ارزان قیمت از سیلیکای بی‌شکل با منشا طبیعی باشد. اگر چه خاکستر سبوس برنج دارای میزان بسیار ناچیزی از ناخالصی‌های فلزی می‌باشد اما با استفاده از روش‌های شیمیایی می‌توان این ناخالصی‌ها را از محیط واکنش خارج کرد (Chen *et al.*, 2017).

امروزه دو نوع سیلیکا به لحاظ خلل و فرج سطح در صنعت‌ها استفاده می‌شود سیلیکاهایی با سطح کاملاً صاف و سیلیکای متخلخل. در ستون‌های کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، برای داشتن سطح بیشتر از سیلیکای متخلخل استفاده می‌شود. سیلیکای متخلخل، جامدی دارای خلل و فرج است. سیستم متخلخل می‌تواند با اندازه‌گیری دهانه حفره‌ها، اشکال و توزیع آن‌ها در ذرات جامد مشخص شود. اندازه حفره‌ها ممکن است در گستره وسیعی (۱-۱۰^۴ نانومتر) با هم متفاوت باشد. فشرده شدن، روشی برای ایجاد تخلخل است، مانند تبدیل هیدروژل به اگروژل. افزایش تراکم هیدرولیتیکی پلی اتوکسی سیلان‌ها روش دیگری برای ایجاد تخلخل (حفره) سیلان‌ها است (Xi *et al.*, 1995; Unger, 1979; Matos *et al.*, 2014; Maleki *et al.*, 2002). در این روش، رسوبی تشکیل می‌شود که در آن ذرات متخلخل بعد از شستن و آب‌زدایی، تولید می‌شوند.

امروزه، برای آنالیز ترکیب‌های مختلف نه تنها از ستون‌هایی که با سیلیکا پر شده‌اند استفاده می‌شود بلکه با سنتز سیلیکاهای عامل دار شده، دستگاه‌های کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا به ابزاری بسیار پرکاربرد در آنالیز تبدیل شده و درخالص سازی‌های صنعتی ترکیب‌ها استفاده می‌شوند. بنابراین سنتز سیلیکاهای عامل دار شده توسط عامل‌های سیلان‌کننده، زمینه بسیار مهمی در گسترش ستون‌های کروماتوگرافی بوده که با تهیه این مواد از منبع‌هایی نظیر سبوس برنج افزون بر بازیافت و ارزش ذاتی آن،

استفاده از سبوس برنج، مسئله‌ای مهم در کشورهایی با تولید انبوه برنج نظیر ایران، اندونزی و ... می‌باشد. سبوس برنج زمان زیادی برای از بین رفتن نیاز دارد و برای ایجاد کود گیاهی مناسب نمی‌باشد. بنابراین اگر میلیون‌ها تن سبوس برنج با روش‌های مناسب بازیافت نشوند، شروع به انباشته شدن در محیط می‌کنند (Ruangtaweep *et al.*, 2011; Jung *et al.*, 2013; Cao *et al.*, 2017). بنابراین استخراج و بازیافت مواد ارزشمند سبوس، یکی از هدف‌های مهم در کشورهای تولیدکننده برنج است. از قدیم سوزاندن سبوس در این کشورها مرسوم بوده است. اگر چه سوزاندن سبوس برنج روشی کارآمد برای از بین بردن مواد جانبی کشت برنج می‌باشد ولی سبب آلودگی محیطی نیز شده است (Kumar *et al.*, 2013; Todkar *et al.*, 2016; Fernandes *et al.*, 2017).

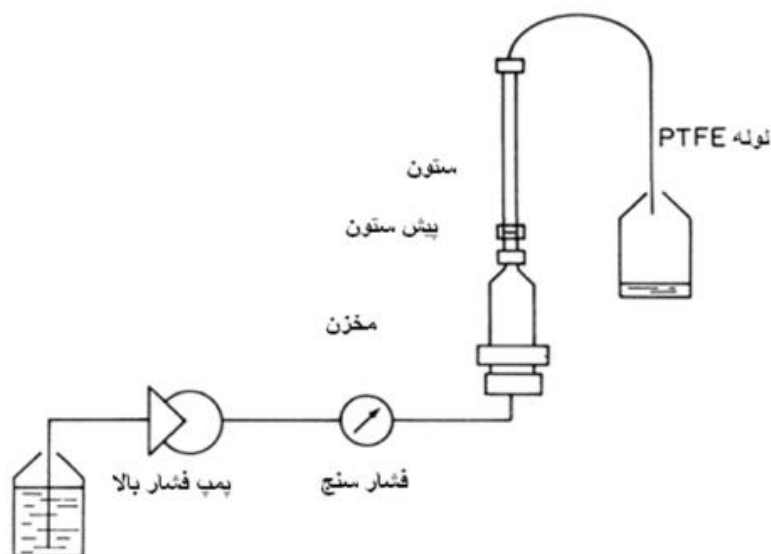
Muthayya *et al.* (2014) در تحقیق خود گزارش کرد نرخ تولید خاکستر سبوس برنج در حدود ۲۰ درصد سبوس خشک شده است میزان خاکستر سبوس برنج تولید شده سالانه حدود ۹۶/۴ میلیون تن در جهان می‌باشد. در تحقیقی دیگر Unger (1979) سیلیکای بی‌شکل که بسیار کاربرد دارد توسط آلکوکسی سیلیکون‌ها مانند تترامتیل اورتوسیلیکات، تتراتیل اورتوسیلیکات و پلی‌اتوکسی‌دی‌سیلوکسان و غیره تهیه می‌شود و در موارد بسیاری بعنوان افزودنی به خمیر دندان‌ها استفاده می‌شود و در صنعت‌های گرمایی و الکترونیکی کاربرد دارند.

بنابر گزارش Huber *et al.* (2015) با توجه به اینکه این ترکیب‌ها (آلکوکسی‌سیلیکون‌ها)، موادی به نسبت گران هستند بنابراین نیاز است مواد اولیه سیلیکای بی‌شکل ارزان قیمت بتوانند جانشین این آلکوکسیدها شوند. خاکستر سبوس برنج می‌تواند بعنوان منبعی

گام بزرگی در جهت پیشرفت سیستم‌های کروماتوگرافی نیز برداشته می‌شود. در کروماتوگرافی، سرعت انتقال جرم مولکول‌های حل شونده که به درون فاز ساکن داخل و از آن خارج می‌شوند توسط پخش این مولکول‌ها در ذرات متخلخل، که اساس ستون را ایجاد می‌کنند، کنترل می‌شود. در این فرآیند، ساختار متخلخل مواد داخل ستون در راستای افزایش کارایی ستون بسیار مهم می‌باشد. آنالیز کامل ساختار متخلخل با استفاده از روش‌هایی مانند جذب گاز یا بخارات و یا نفوذ کنترل شده سیالات امکان پذیر است (Galarneau *et al.*, 2006; Kirkland *et al.*, 2006; Gritti *et al.*, 2011; Gritti *et al.*, 2012)

دستگاه
سیستم کروماتوگرافی مایع با کاربرد بالا (HPLC)
سیستم کروماتوگرافی شرکت Knauer Co., (Germany, Berlin) به همراه پمپ مدل ۱۰۰۰ آشکارساز PDA مدل ۲۸۰۰، با دستگاه اتوسمپلر مدل ۳۹۰۰ و سیستم پردازش اطلاعات کامپیوتری با نرم افزار Chrom-Gate مورد استفاده قرار گرفت. ستون مورد استفاده در سیستم، ستون پر شده با سیلیکای سنتزی (۴/۶ × ۲۵۰ میلی متر) متعلق به شرکت Knauer بود.

سیستم پرکننده ستون
شرکت Knauer پمپ‌های پنوماتیک پرکننده ستون را با گنجایش ۵۰ الی ۱۰۰۰۰ میلی لیتر ارائه می‌دهد که نمونه دوغاب شده توسط این پمپ از مخزن به داخل ستون آنالیتیکی که انتهای آن بسته شده است ارسال می‌شود. شکل زیر این نحوه پرکردن را نشان می‌دهد.



شکل ۱- دستگاه پرکننده ستون
Fig. 1- Slurry packed column system

بازیافت سیلیکا از سیوس برنج

هگزانون و پارافین اضافه می‌گردد، که کل این مخلوط روی همزن به هم خورده و سرعت همزدن ۱۲۰۰ دور در دقیقه می‌باشد. مخلوط برای مدتی در همین حالت باقی می‌ماند تا زمانیکه سیلیکاسل کروی شده و ایجاد ژل کند. محلول متانول ۵۰ درصد در آب به مخلوط اضافه گردیده و دوباره کل مخلوط به هم خورده و سپس برای مدتی ساکن می‌ماند تا ذرات سیلیکاژل کروی، به فاز متانول-آب انتقال یابند. ذرات سیلیکاژل از فاز متانول-آب جدا شده (صاف کردن توسط فیلتر) و به ترتیب با آب، اتانول، هگزان و بوتانول شسته شده و خشک می‌شود.

عامل دار کردن سیلیکا (فاز گرفتینگ)

سیلیکاژل به دست آمده از فاز اول، قبل از انجام سنتز به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شده، سیلیکاژل خشک شده در حضور یک باز قوی در ۵۰ میلی لیتر هیدروفلوران ریخته شد و ۴٫۵ میلی مول ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان به محلول گفته شده اضافه گردید و اجازه داده شد تا محلول به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی چرخانده شود. در این مرحله، سیلیکای عامل دار شده‌ای از آمینو پروپیل به دست آمد.

پس از اتصال لینکر آمینی به ذرات سیلیکا، مرحله بعدی سنتز یعنی ایجاد یک گروه کربوکسیل بعنوان لینکر دوم، انجام شد. با استفاده از سوکسینیک انیدرید و باز شدن حلقه می‌توان یک لینکر کربوکسیل دار ایجاد کرد. برای سنتز این مرحله ۲٫۵ گرم از سیلیکای آمین دار شده را در ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک ریخته و سوکسینیک انیدرید را وارد واکنش کرده و به مدت ۴۸ ساعت، در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد روی همزن مغناطیسی چرخانده شد. در نهایت، سیلیکای عامل دار شده با دو لینکر به ترتیب با تتراهیدروفلوران، متانول و آب شسته شد و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. برای فعال سازی سیلیکای کربوکسیل دار، از یک‌اتیل-۳- (۳- دی متیل آمینو پروپیل) کربودی‌ایمید و ان-هیدروکسی سوکسین

سیوس برنج مورد استفاده در این آزمایش، از زمین‌های استان مازندران، شهرستان بابلسر جمع آوری شد، که توسط دستگاه خرد کن به ذرات بسیار کوچک-تری تبدیل گردید، بعد از این مرحله آلودگی‌های محیطی موجود در سیوس توسط هوادهی و جداسازی‌های فیزیکی مانند شستشو با آب شیر و بعد از آن با آب مقطر، از سیوس جدا شد. بعد از شستشوی متوالی، سیوس برنج در آونی که هوا در آن جریان دارد در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد تا سیوس برنج کاملاً عاری از آلودگی‌ها شده و خشک شود. سیوس خشک شده به مدت ۶ ساعت در کوره‌ای با دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا خاکستر سیوس برنج ایجاد شود. این خاکستر رنگی مایل به قهوه‌ای دارد و خاکستر قهوه‌ای نامیده می‌شود. برای به دست آوردن خاکستری با خلوص بالا و بدون ناخالصی، سیوس تمیز شده با استفاده از اسید کلریدریک ۳ نرمال به مدت ۱ ساعت جوشانده می‌شود که به دنبال آن با آب مقطر گرم شستشو داده شد تا اسید از محیط خارج گردد، سپس سیوس خشک می‌شود و توسط روشی که در بالا برای خاکستر قهوه‌ای بیان شد سوزانده می‌شود، خاکستر به-دست آمده با این روش، رنگی مایل به سفید دارد که به آن خاکستر سفید گفته می‌شود.

تهیه محلول سدیم سیلیکات از خاکستر

سیوس برنج

محلول سدیم سیلیکات توسط واکنش خاکستر با یک محلول قلیایی تهیه می‌شود که بدین منظور، خاکستر سفید به محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید اضافه شد و برای استخراج سیلیکا از خاکستر، به مدت ۱ ساعت در شرایط رفلاکس جوشانده شد، سپس محلول صاف شد و باقیمانده خاکستر از آن جدا گردید.

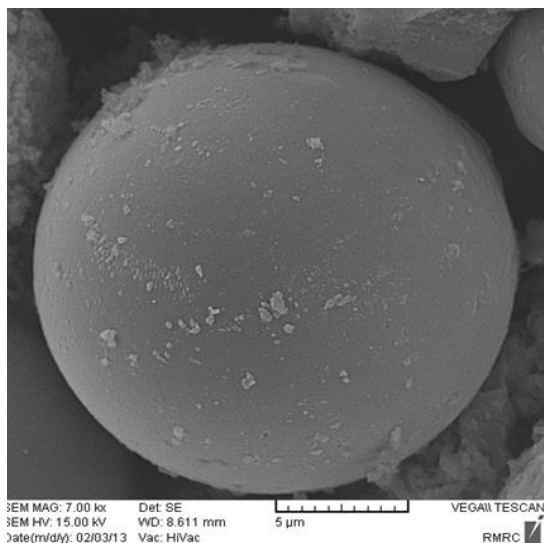
تولید سیلیکاژل از سدیم سیلیکات

سدیم سیلیکات با pH برابر ۵ به مخلوطی که شامل

سیلیکاهای به دست آمده را به همراه داده‌هایی که با BET به دست می‌آیند نشان داده می‌شود. در بخش دوم، نتایج مربوط به کارایی سیلیکاژل سنتزی می‌باشد که در این قسمت از سیلیکاژل طیف FT-IR و آنالیز عنصری آورده شده است. در بخش سوم سیلیکاژل، عامل دار می‌شود و در ستون آنالیتیک پر شده و آنالیت کایرال پروپرانولول برای آنالیز روی ستون آنالیزی مورد بررسی قرار گرفت.

عکس‌های گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی

باتوجه به اینکه سیلیکاژل مورد استفاده در ستون‌های کروماتوگرافی با کارایی بالا باید کاملاً کروی بوده تا اصول مربوط به معادله واندیمتر در جداسازی‌ها اجرایی شوند، عکس گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، کروی بودن ذرات سنتزی را نشان می‌دهد که شکل ۲ مویید این موضوع می‌باشد. چنانکه می‌دانیم کروی بودن ذرات سیلیکا در ستون‌های کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا سبب می‌شود که این ذرات فشار بالای پمپ حلالی را تا بالای هزار اتمسفر تحمل کرده و متلاشی نشوند در حالی که سیلیکاژل بی شکل، تحمل این فشار بالا را ندارند.



شکل ۲- تصویر سیلیکاژل سنتزی با میکروسکوپ الکترونی
Fig. 2- Scanning electron micrographs (SEM) of synthetic silica gel

ایمید استفاده شد. بعد از فعال‌سازی در حلال دی‌متیل فرمامید ۵۰۰ میلی گرم وانکومایسین به محلول اضافه گردید و محلول به مدت ۲۴ ساعت هم خورد در نتیجه، محصول نهایی که همان سیلیکای عامل دار شده با وانکومایسین می‌باشد ایجاد شد.

آنالیز نمونه‌های فلاونوئیدی و پروپرانولول با سیلیکا خالص و عامل دار شده

جدول ۱ درصد حلال‌های لازم برای کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا برای دو فلاونوئید معروف روتین و هیسپردین با سیلیکای خالص در زیر نشان داده شده است.

جدول ۱- گرادبانت آنالیز فلاونوئیدهای روتین و هیسپردین
Table 1. RP-HPLC analysis of flavonoids (hesperidin and rutin)

زمان (دقیقه) Time (Min.)	سرعت جریان Flow rate (ml/min)	درصد آب Water %	درصد متانول Methanol %
0	1	100	0
5	1	100	0
10	1	80	20
15	1	80	20
20	1	70	30
25	1	70	30
30	1	50	50
35	1	50	50
40	1	30	70
45	1	30	70

برای جداسازی انانتیومرهای پروپرانولول (یک داروی قلبی) از روش ایزوکراتیک هپتان و ایزوپروپانول استفاده شد.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به آنالیزهای دستگاهی انجام شده برای تایید سیلیکاژل سنتزی جمع داده شده است، این نتایج را می‌توان به سه بخش تقسیم کرد: بخش اول نتایج مربوط به آنالیزهای سیلیکاژل، قبل از پر کردن در ستون آنالیزی بوده که برای اثبات ویژگی‌های سیلیکاژل می‌باشد. برای این منظور آنالیز میکروسکوپ الکترونی

آنالیزهای تخلخل و سطح

آنالیز تخلخل

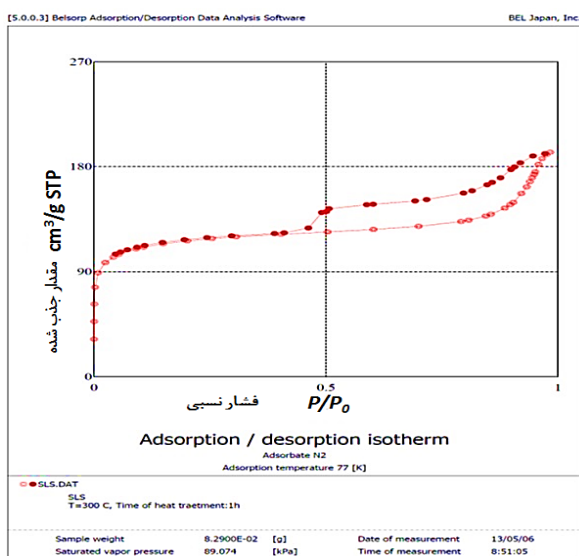
طیف مربوط به جذب و واجذب گاز نیتروژن برای تایید متخلخل بودن سیلیکاژل انجام گرفت که این طیف در شکل ۳ نشان داده شده است:

با توجه به نمودار بالا، محور عمودی نشان دهنده میزان گازی است که وارد خلل و فرج‌های سیلیکاژل می‌شود و محور افقی نشان دهنده نسبت فشار نسبی در حال تعادل به فشار اشباع شده در حفره‌ها، می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود وقتی فشار افزایش می‌یابد، نمودار جذب به سمت بالا حرکت می‌کند که این نشان دهنده جذب گاز توسط سیلیکای سنتزی است. از سوی دیگر وجود یک حلقه که در شکل ۳ قسمت b نشان داده

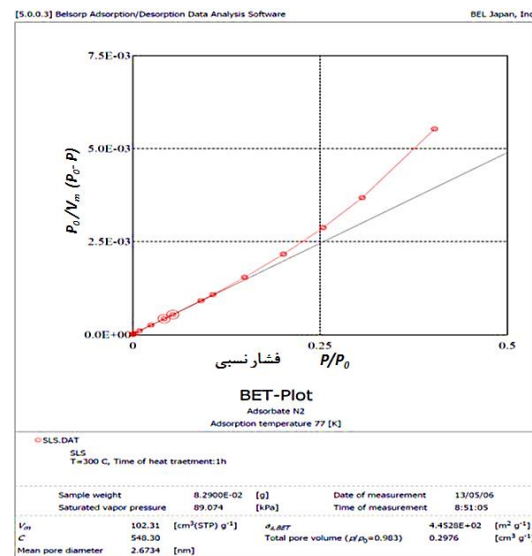
شده است نشانگر جذب و واجذب بر روی یک حلقه است که به آن هیستریزیس می‌گویند و وجود هیستریزیس نشان دهنده سیلیکاژلی با تخلخل مزوحفره و از نوع سیلندری می‌باشد.

آنالیزهای عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن

برای نمایش فرآیند عامل دار شدن و اتصال لینکر به سطح سیلیکا و به تبع آن پوشانده شدن گروه‌های هیدروکسی سطح سیلیکا توسط لینکر آمینی، باید آنالیز عنصری سطح آن مورد بررسی قرار گیرد. آنالیز عنصری سیلیکای عامل دار شده با لینکر آمینی در جدول ۲ نشان داده شده است. این جدول بخوبی نشستن عامل دارای اتم‌های کربن و نیتروژن را روی سطح نشان می‌دهد.



(b)



(a)

شکل ۳- (a) نشان دهنده BET (b) نمودار جذب و واجذب نیتروژن بر روی سیلیکای تهیه شده

Fig. 3- (a) BET plot (b) Adsorption and desorption of nitrogen in the prepared silica

جدول ۲- آنالیز عنصری سیلیکای عامل دار شده با لینکر آمینی

Table 2. CHNS analysis of bonded amine linker to silica

زمان بازداری Reten.Time [min]	پاسخ دهی Respons	وزن (میلی گرم) Weight[mg]	درصد وزنی Weight[%]	نوع پیک Peak Type	نام عنصر Element name	نسبت پاسخ دهی کربن Carbon response ratio
1	1.090	109.281	0.007	Refer	Nitrogen	0.055
2	2.073	1997.175	0.286	Refer	Carbon	1.000
3	9.710	855.965	0.061	Refer	Hydrogen	0.429
Total		6.001	5.90			

برای بررسی نشستن عامل کایرال (وانکوماسین) بر سطح سیلیکاژل تهیه شده از تکنیک FT-IR استفاده شد. در طیف‌های مادون قرمز مربوط به لینکرها (اتصال دهنده‌ها)، قسمت مربوط به پیوندهای C-C و C-N دیده می‌شود. باند موجود در 1552 cm^{-1} مربوط به پیوند N-H گروه آمین و باندهای موجود در نواحی 2932 cm^{-1} و 1467 cm^{-1} نیز مربوط به حرکت‌های کششی و خمشی گروه‌های CH_2 می‌باشد. بنابراین طیف FTIR، سطح عامل دار شده‌ای از سیلیکا را نشان می‌دهد که گروه عاملی آن آمین می‌باشد.

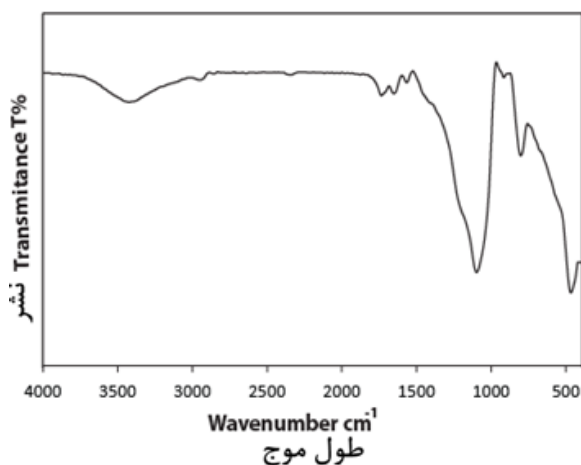
اگر بعد از پوشانده شدن سطح با لینکر آمینی، سطح بخواهد با عامل جدا کننده ترکیب‌های کایرال نظیر وانکوماسین پوشانده شود باید آنالیز عنصری این سطح متفاوت از آنالیز سطح دارای لینکر شده و میزان پوشش سطح با عامل‌های نیتروژن، اکسیژن و کربن بیشتر شود.

آنالیز عنصری سیلیکای عامل دار شده با لیگاند کایرال وانکوماسین نتایج مربوط به آنالیز و شناسایی ترکیب‌های عامل دار شده

جدول ۳- آنالیز عنصری سیلیکای عامل دار شده با لیگاند کایرال

Table 3. CHNS analysis of silica with a chiral ligand

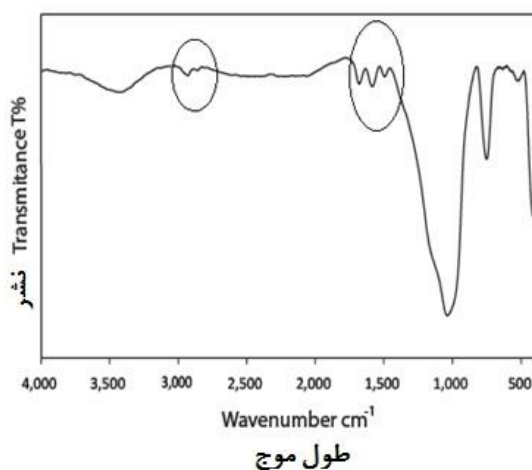
Reten.Time [min]	زمان بازداری	Response	پاسخ دهی	Weight[mg]	وزن (میلی گرم)	Weight[%]	درصد وزنی	Peak Type	نوع پیک	Element Name	نام عنصر	Carbon Response Ratio	نسبت پاسخ دهی کربن
1	1.133	296.219	0.076	2.54	Refer	Nitrogen	0.102						
2	2.070	2896.487	0.396	13.18	Refer	Carbon	1.000						
3	10.423	791.058	0.061	2.01	Refer	Hydrogen	0.273						
Total			3.004	17.74									



شکل ۵- طیف مادون قرمز مربوط به لینکر کربوکسیلیک اسید (سوکسینیک انیدرید متصل شده به لینکر آمینی)

Fig. 5- FT-IR spectrum of the carboxylic acid linker (attached succinic anhydride to amine linker)

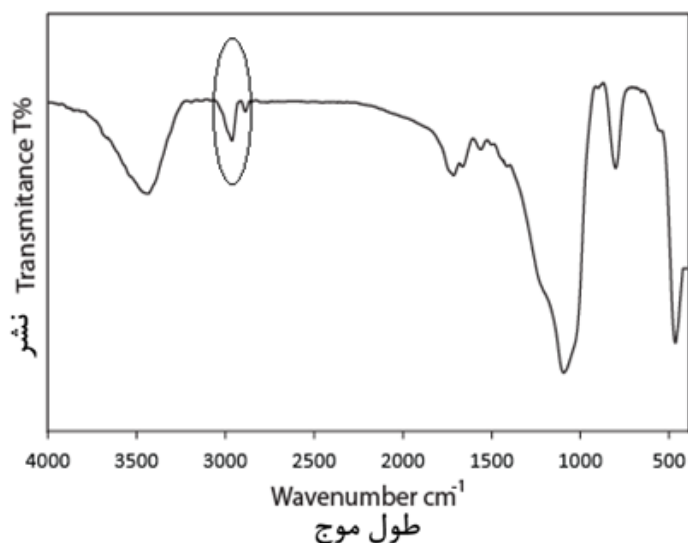
می‌باشد. سومین باند در ناحیه 1720 cm^{-1} ، مربوط به حرکت کششی گروه کربونیل کربوکسیلیک اسید است که در نتیجه هیدرولیز گروه انیدرید سطحی می‌باشد.



شکل ۴- طیف مادون قرمز مربوط به لینکر آمینی متصل به سیلیکا

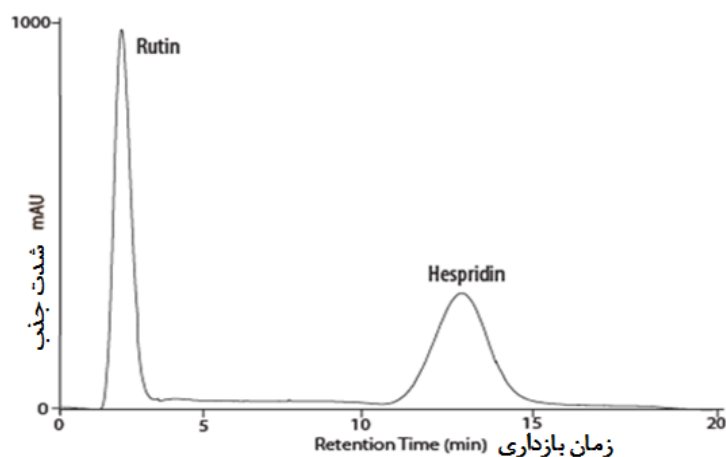
Fig. 4- FT-IR spectrum of bonded amine linker to silica

در طیف بالا ناحیه 1600 cm^{-1} تا 1750 cm^{-1} دارای اهمیت می‌باشد. باندهای ظاهر شده در 1682 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} مربوط به حرکت‌های کششی گروه کربونیل انیدرید متصل شده به سطح



شکل ۶- طیف مادون قرمز مربوط به اتصال وانکومایسین به سیلیکا

Fig. 6- FT-IR spectrum of attached vancomycin to silica



شکل ۷- کروماتوگرام آنالیز فلاونوئیدهای روتین و هسپریدین حاصل از ستون پر شده با سیلیکاژل سنتزی

Fig. 7- Chromatogram of routine and hesperidin flavonoids on the prepared column

ستون‌ها استفاده گردید دوغابی از پرکننده (سیلیکاژل) آماده شد و با استفاده از یک پمپ با فشار بالا ستون آنالیزی پر شد.

آنالیز فلاونوئیدها با ستون پر شده از

سیلیکاژل سنتزی

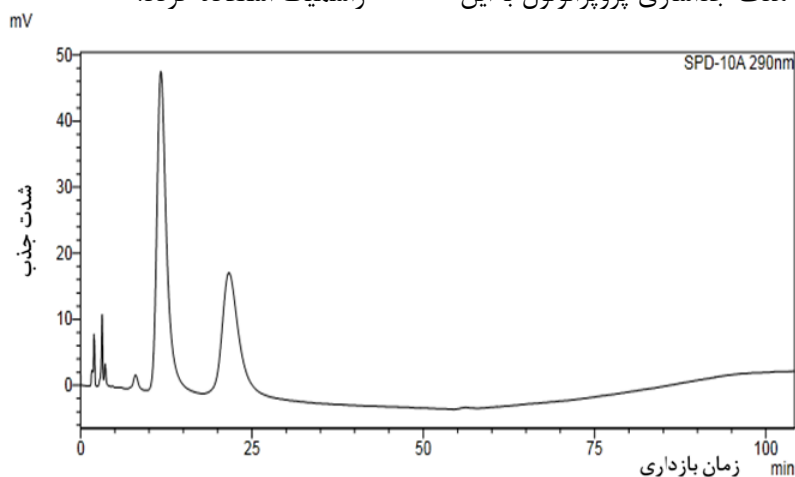
نمونه دیگری که به ستون پر شده با سیلیکاژل سنتزی تزریق گردید، محلولی شامل دو فلاونوئید به نام‌های روتین و هسپریدین بود که در این مورد نیز دو پیک مجزا و گوسین شکل به دست آمد که نشان دهنده کارآمدی سیلیکاژل سنتزی در ستون آنالیزی بود.

با توجه به طیف مادون قرمز لیگاند متصل شده به سیلیکا، ناحیه مربوط به پیوندهای C-H نسبت به معادل این ناحیه در لینکرهای متصل شده، رشد بسیار زیادی داشته که می‌تواند یکی از شواهد مربوط به اتصال لیگاند به سیلیکای لینکر دار شده باشد.

پر کردن ستون کروماتوگرافی

بعد از سنتز سیلیکاژل کروی، برای ارزیابی کارایی سیلیکاژل باید سیلیکاژل سنتزی را در یک ستون آنالیزی پر کرده و با استفاده از این ستون، نمونه‌هایی را بر روی آن آنالیز نمود، بدین منظور از روش دوغاب برای پر کردن

ستون بود. برای جداسازی انانتیومرهای پروپرانولول از روش ایزوکراتیک مخلوط هپتان و ایزوپروپانول استفاده گردید. همانطور که از کروماتوگرام‌های زیر معلوم است، ستون کایرال سنتز شده توانایی جداسازی کامل انانتیومرهای ترکیب‌های زیر را داشت و می‌تواند بعنوان یک فاز کایرال مناسب برای جداسازی ترکیب‌های راسمیک استفاده گردد.



شکل ۸- جداسازی انانتیومرهای پروپرانولول بر روی ستون کایرال وانکومایسین
Fig. 8- Separation of propranolol enantiomers on vancomycin chiral column

فلاونوئیدها و ترکیب‌های کایرال در ستون‌های کروماتوگرافی بود.

سپاسگزاری

از آقای مهندس مهدی صمدی پور و سرکار خانم یاسمن امینی که در اجرای این پروژه همکاری داشته‌اند تشکر می‌نمائیم. این پژوهش توسط مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی به شماره قرارداد ۱۴۶۲ مورد حمایت قرار گرفته است.

پی‌نوشت

¹ High Performance Liquid Chromatography

آنالیز انانتیومرها با ستون پر شده از سیلیکاژل عامل دار شده با وانکومایسین

سیلیکاژل تهیه شده چنانکه در بخش تجربی نشان داده شد به وانکومایسین متصل گردید. وانکومایسین ترکیب کایرالی است که در ستون‌های تجاری کایرال، برای جداسازی و خالص سازی انانتیومرها بکار می‌رود. در اینجا هدف جداسازی پروپرانولول با این

نتیجه‌گیری

هدف در این پژوهش بازیافت سیلیکا از سبوس برنج بوده است. در این کار پس از استخراج سیلیکا از سبوس برنج برای تهیه سیلیکاژل کروی، از روش سل-ژل استفاده شد. برای شناسایی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی این ذرات، از روش‌های آنالیزی عنصری و FT-IR استفاده گردید. سیلیکاژل سنتز شده به دو قسمت تقسیم شد یکی بصورت مستقیم مورد تست کروماتوگرافی قرار گرفت و قسمت دوم تبدیل به سیلیکا عامل دار شده با وانکومایسین گردید. این دو نوع مواد پرکننده با روش دوغاب در ستون‌های استیل پر شد و به دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا به نوبت برای آنالیز فلاونوئیدها و پروپرانولول متصل گردیدند. کروماتوگرام‌های حاصل از آنالیز، نشان دهنده کارایی بالای سیلیکاژل سنتزی برای جداسازی

منابع

- Cao, Z., Chen, H., Shang, Y., Zhang, Y., Qi, D. and Ziener, U., 2017. Easily recyclable and highly active rice roll-like Au/SiO₂ nanocatalysts from inverse miniemulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 517, 52-62.
- Chen, P., Gu, W., Fang, W., Ji, X. and Bie, R., 2017. Removal of metal impurities in rice husk and characterization of rice husk ash under simplified acid pretreatment process. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 36(3), 830-837.
- Fernandes, I.J., Calheiro, D., Sánchez, F.A., Camacho, A.L.D., Rocha, T.L.A.d.C., Moraes, C.A.M. and Sousa, V.C.d., 2017. Characterization of silica produced from rice husk ash: Comparison of purification and processing methods. *Materials Research*. 20, 512-518.
- Galameau, A., Iapichella, J., Brunel, D., Fajula, F., Bayram-Hahn, Z., Unger, K., Puy, G., Demesmay, C. and Rocca, J.L., 2006. Spherical ordered mesoporous silicas and silica monoliths as stationary phases for liquid chromatography. *Journal of Separation Science*. 29(6), 844-855.
- Gritti, F. and Guiochon, G., 2011. New insights on mass transfer kinetics in chromatography. *AIChE Journal*. 57(2), 333-345.
- Gritti, F. and Guiochon, G., 2012. Mass transfer kinetics, band broadening and column efficiency. *Journal of Chromatography A*. 1221, 2-40.
- Huber, L., Zhao, S. and Koebel, M.M., 2015. Cost-effective pilot-scale demonstration of ambient-dried silica aerogel production by a novel one-pot process. In *Proceedings 13th International CISBAT Future Buildings and Districts Sustainability from Nano to Urban Scale Conference, 9th-11th September*, EPFL, Lausanne, Switzerland. pp. 9-14.
- Jung, D.S., Ryou, M.-H., Sung, Y.J., Park, S.B. and Choi, J.W., 2013. Recycling rice husks for high-capacity lithium battery anodes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 110(30), 12229-12234.
- Kirkland, J. and DeStefano, J., 2006. The art and science of forming packed analytical high-performance liquid chromatography columns. *Journal of Chromatography A*. 1126(1-2), 50-57.
- Kumar, S., Sangwan, P., Dhankhar, R.M.V. and Bidra, S., 2013. Utilization of rice husk and their ash: A review. *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences*. 1(5), 126-129.
- Maleki, H., Durães, L. and Portugal, A., 2014. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 385, 55-74.
- Matos, J.R., Mercuri, L.P., Kruk, M. and Jaroniec, M., 2002. Synthesis of large-pore silica with cage-like structure using sodium silicate and triblock copolymer template. *Langmuir*. 18(3), 884-890.
- Muthayya, S., Sugimoto, J.D., Montgomery, S. and Maberly, G.F., 2014. An overview of global rice production, supply, trade, and consumption. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1324(1), 7-14.
- Ruangtaweep, Y., Kaewkhao, J., Kedkaew, C. and Limsuwan, P., 2011. Investigation of biomass fly ash in Thailand for recycle to glass production. *Procedia Engineering*. 8, 58-61.
- Todkar, B., Deorukhar, O. and Deshmukh, S.,

2016. Extraction of silica from rice husk. International Journal of Engineering Research and Development. 12, 69-74.

Unger, K.K., 1979. Porous silica. Journal of Chromatography Library. 16, 1-336.

Xi, Y., Liangying, Z. and Sasa, W., 1995. Pore size and pore-size distribution control of porous silica. Sensors and Actuators B: Chemical. 25(1-3), 347-352.





Environmental Sciences Vol.16 / No.4 / Winter 2019

81-92

Recycling silica from rice husk and its application in liquid chromatography

Alireza Ghassempour* and Mostafa Shahnani

Medicinal Plants and Drug Research Institute, Shahid Beheshti University, G.C, Tehran, Iran

Received: 2018.10.17

Accepted: 2018.12.29

Ghasempour, A. and Shahnani, M., 2019. Recycling silica from rice husk and its application in liquid chromatography. *Environmental Sciences*. 16(4): 81-92.

Introduction: Rice husk production is about 482 million tons per year all over the world. The compounds of the rice husk can be divided into organic and inorganic parts. The organic part contains cellulose, hemicellulose, and lignin and its mineral part consists of silica and metal oxides. One of the most abundant ingredients in the rice husk is silica. Twenty percent of the rice husk is white ash, which is obtained after complete burning of the rice husk in controlled time and temperatures and is a rich source of silica (more than 90 percent). In other countries, this type of recycled silica has many applications ranging from cosmetics to electronic industries, yet in Iran, recycling of silica does not happen. The aim of this work is silica production from rice husk, which is used as packing material in high-performance liquid chromatography (HPLC) column. As a result, this recycled silica from the rice husk is considered as valuable and cost-effective silica.

Material and methods: For the synthesis of spherical porous silica gel from the rice husk, the physical preparation of the husk was done by burning and acidifying, adjusting the pH, and then heating (burning) at high temperatures to obtain a white powder. Then, in the alkaline conditions, the powder was converted into sodium silicate solution. Spherical porous silica gel was produced by the sol-gel method. HPLC columns were prepared by filling the column with bare silica and in the next step, silica was coated by vancomycin. Bare silica column was used for flavonoids analysis and vancomycin coated silica was tested for propranolol analysis.

Results and discussion: The results obtained from the separation of flavonoids and propranolol showed that the prepared silica could be a very suitable substrate for the settlement of functional groups. Therefore, the recycling was done successfully and can be used as a column stationary phase.

Conclusion: Our country is one of the largest rice producers. Rice husk silica sources (such as mineral silica) can be recycled, purified, and can have various applications such as chromatography stationary phases.

Keywords: Natural compounds analysis, Silica recycling, Rice husk, High performance liquid chromatography (HPLC).

* Corresponding Author. *E-mail Address:* a-ghassempour@sbu.ac.ir